



비대칭 스퍼터링에 의한 TiAlN/CrN 나노 다층 박막의 합성 및 특성 분석에 관한 연구

김광석, 김범석, 이상율*
 한국항공대학교 항공재료공학과

Studies on the Development of TiAlN/CrN Multi-layered Thin Films by Unbalanced Magnetron Sputtering Process

GwangSeok Kim, BomSok Kim, SangYul Lee*

Center for Advanced Plasma Surface Technology
 Materials Engineering Department, HanKuk Aviation University, KoYang 412-791 Korea

(Received 10 November 2005 ; accepted 23 November 2005)

Abstract

In this work a multi-layered nanostructured TiAlN/CrN superlattice coatings was synthesized using closed-field unbalanced magnetron sputtering method and the relationships between their superlattice period (l), microstructure, hardness and elastic modulus were investigated. In addition, wear test at 500°C and oxidation resistance test at 900°C were performed to investigate high temperature properties of these thin films. The coatings were characterized in terms of microstructure and mechanical properties by transmission electron microscopy (TEM) and nano-indentation test. Results from TEM analysis showed that superlattice periods was inversely proportional to the jig rotation speed. The maximum hardness and elastic modulus of 37 GPa and 375 GPa were observed at superlattice period of 6.1 nm and 4.4 nm, respectively. An higher value of microhardness from TiAlN/CrN thin films than either TiAlN (30 GPa) or CrN (26 GPa) was noted while the elastic modulus was approximately an average of TiAlN and CrN films. These enhancement effects in superlattice films could be attributed to the resistance to dislocation glide across interface between the CrN and TiAlN layers. Much improved plastic deformation resistance (H^3/E^2) of 0.36 from TiAlN/CrN coatings was observed, compared with 0.15 and 0.16 from TiAlN and CrN, respectively. Also the wear resistance at 500°C was largely increased than those of single TiAlN and CrN coatings and TiAlN/CrN coatings showed much reduced weight gain after exposure at 900°C for 20 hours.

Keywords : TiAlN/CrN thin films, Superlattice, Nano-indentation test, Oxidation, High temperature wear test, Unbalanced magnetron sputterings

1. 서 론

경질 PVD 박막 코팅은 지난 20여년간 금형, 공구 편치 등 여러 산업용 부품의 수명 향상에 크게 활용되어 왔다. 최근 부품의 사용 조건이 더욱 가혹해짐에 따라 경질박막코팅은 소위 초고경도 (superhard coating)라고 불리는 40 GPa 이상의 경도를 얻을 수 있는 나노구조박막에 많은 관심을 보

이고 있다¹⁻³⁾.

나노구조박막은 박막의 구조에 따라 크게 두 종류로 나눌 수 있는데, 그 중에 하나는 TiN/VN, TiN/NbN, CrN/AlN, CrN/NbN and ZrN/CN 박막과 같이 두 종류의 다른 나노 두께의 박막이 일정 주기를 가지고 적층되어있는 초격자 다층박막으로 이러한 박막에서는 두 종류의 박막사이의 경계면에 의해 전위의 이동이 억제됨으로 박막의 경도가 크게 향상되는 것으로 보고되고 있다^{4,5)}.

그리고 다른 한 종류의 박막은 nc-MeN/a-nitride

*Corresponding author. E-mail : sylee@hau.ac.kr

(a-nitride = a-Si₃N₄, a-TiB₂ 등등) 또는 nc-MeN/metal (metal = Cu, Ni, Y, Ag, Co 등등)와 같은 나노 복합구조를 갖는 nano-composite 박막이 있다. Me는 주로 Ti, W, V, Mo, Zr 등과 같은 금속이 사용되며, 강화기구는 Hall-Petch 관계식으로 표현되는 입자 미세화 효과와 두 상 사이에 존재하는 계면에서 유도 되는 것으로 보고된 바 있다²⁾. 이러한 나노구조의 박막의 기계적 특성은 박막의 미세 구조, 상의 종류, 그리고 화학 조성에 의해 결정된다⁶⁻⁸⁾.

본 연구에서는 현재 산업용 코팅재료로 많이 사용되고 있는 TiN 박막보다 우수한 내산화성과 높은 경도를 갖는 TiAlN 계열 박막⁹⁾과 내산화성이 우수한 CrN 박막으로 구성된 초격자 다층 나노박막을 박막의 주기를 변화시키면서 합성하고 공정 변수에 따른 박막의 미세조직, 기계적 특성, 내산화 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 현재 열간 금형 재료로 가장 많이 사용되고 있는 AISI H13(STD 61종)강을 모재로 사용하였다. 모재의 표면은 코팅 전에 SiC 연마지를 이용하여 기계적 연마를 실시하였으며, 기계적 연마 후 Al₂O₃ 분말(입자 크기: 0.3 μm)를 이용하여 경면연마를 실시하고 아세톤과 알코올 등의 순으로 각각 10분간 초음파 세척 후 건조하여 사용하였다. 모재의 크기는 50Φ×5t의 디스크 형태로 가공하여 사용하였다. 공정변수에 따라 합성된 TiAlN/CrN 나노 다층 박막의 두께측정과 TEM 촬영용 시편 및 경도, 탄성계수 측정을 위한 nano-indentation 테스트용 시편은 Si(111) 웨이퍼 위에 코팅처리한 것을 사용하였다.

TiAlN/CrN 나노 다층 박막의 코팅은 closed-field 로 자장이 형성된 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하였다. TiAlN/CrN 나노 다층 박막의 합성에 사용된 타겟은 직경 100 mm, 두께 10 mm의 디스크 형태의 TiAl(Ti:Al=50:50 at.%)와 Cr 타겟을 코팅 chamber 양쪽에 장착하여 사용하였다. 그리고 타겟의 순도는 TiAl은 99.7%이며, Al은 99.99%의 고순도 타겟을 사용하였다. 코팅 전에 코팅 chamber 내의 초기 진공도는 1×10⁻⁵Torr까지 로터리 펌프와 고진공 터보 펌프를 이용하여 배기하였고, 코팅 전 모재 표면의 산화물 및 불순물을 제거하여 박막과 모재와의 밀착력을 향상시키기 위해 Ar gas를 주입하여 P=2×10⁻² Torr의 Ar 압력 하에서 -800 V의 바이어스 전압으로 약 20분간 시편의 표면에 플라즈마 세정을 실시하였다. 그리고 플라즈마 세정

Table 1 Processing conditions for TiAlN/CrN thin film coating

Deposition type	Unbalanced magnetron sputtering method
Target	100φ, 10t, Cr (purity : 99.99%) & TiAl alloy (Ti:Al= 50:50 at.%, purity : 99.9%)
Substrate	AISI H13 steel, Si(111) wafer
Base pressure	1 × 10 ⁻⁵ Torr
Working pressure	3.6 × 10 ⁻³ Torr (Ar + N ₂)
Deposition temperature	R. T.
Target-to-Substrate distance	60 mm
TiAl target power	DC 3.0 kW
Cr target power	DC 0.8 kW
Substrate bias voltage	-100 V
Substrate rotation speed	2~8 RPM

후 Ar과 N₂를 주입하여 P=3.6×10⁻³ Torr의 압력 하에서 실시하였으며, 모재와의 밀착력을 향상시키기 위해 Cr 및 CrN adhesion layer를 먼저 증착한 후 60분간 TiAlN/CrN 나노 다층 박막을 증착하였다. 이때 TiAl 타겟과 Cr 타겟에 인가한 power는 각각 DC 3.0 kW 및 0.8 kW로 고정하였고, 타겟과 모재와의 거리는 60 mm로 하여 상온에서 실시하였다. 그리고 코팅공정 변수로는 두 층의 적층주기를 변화시키기 위해 모재를 고정하는 지그의 회전 속도를 2~8 rpm으로 변화시켰으며, 코팅층의 밀착력과 밀도를 향상시키기 위해 인가하는 모재 바이어스 전압은 DC -100 V로 하여 박막을 합성하였다. 기타 자세한 공정조건은 표 1에 나타내었다.

TiAlN/CrN 나노 다층 박막들의 경도 및 탄성계수는 Nano-indentation 방법을 이용하여 측정하였다. 박막 자체의 순수 경도값을 얻기 위해 MKS사의 Nano-indenterII를 이용하여 박막의 표면에서 약 300 nm 깊이까지 압자를 압입하여 연속적인 경도 및 탄성계수를 측정하였으며, 표면으로부터 약 100 nm 깊이에서 측정된 경도값 각 박막의 경도값으로 취하였다.

질화 처리된 AISI H13(SKD 61종)강 위에 각각 TiAlN, CrN 단일 박막과 TiAlN/CrN 나노 다층박막(적층주기 6.1 nm)을 코팅 처리한 duplex 시편을 제작하고 각 시편의 고온 내산화 특성을 비교, 분석하였다. 고온 내산화 시험은 TGA를 이용하여 900°C의 고온에서 20시간 동안 Ar 분위기 하에서 등온 산화실험을 실시하여 시편의 무게 변화를 측정하였다. 또한 고온 마모 시험은 ball-on-disk 타입의 마모시험기(그림 1 참조)를 이용하여 실시하였으며,

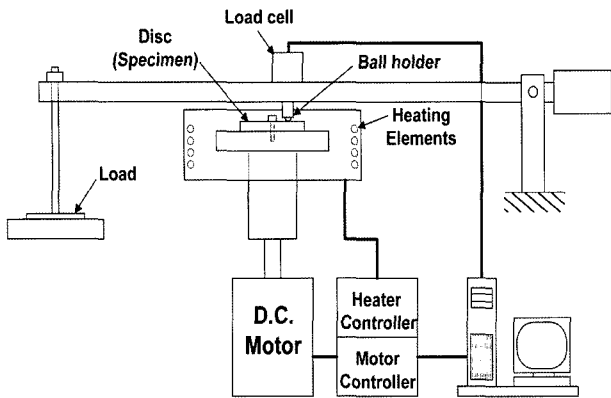


Fig. 1. Schematics of high temperature wear tester.

지름 9.5 mm 알루미나(Al_2O_3)볼을 상대재로 사용하였으며, $500^{\circ}C$ 의 고온에서 0.9 kgf의 하중을 부과하였으며, 선속도 25.9 m/min의 회전 속도로 총거리 1000 m까지 마모시험을 실시하였다. 시험의 균일성을 위하여 각 시편은 코팅 전에 일정한 표면조도를 나타내도록 기계적으로 연마하여 사용하였다.

3. 결과 및 분석

3.1 TiAlN/CrN 나노 다층 박막의 미세구조 분석

그림 2에 지그 회전 속도가 2, 4, 8 RPM일 때의 TiAlN/CrN 나노 다층 박막들의 단면 구조를 TEM으로 관찰한 사진을 나타내었다. 세 경우 모두 TiAlN/CrN 나노 다층 박막은 Zone T에 해당하는 고밀도의 주상정 결정으로 성장된 박막임을 알 수 있었다. 박막의 구조는 모재(Si) 위에 Cr adhesion layer, CrN bonding layer, TiAlN/CrN multi-layer 순으로 형성되었으며, TiAlN과 CrN층은 epitaxy를 이루며 연속적으로 성장하여 박막 성장 방향으로 5~50 nm인 주상정 결정립을 가지고 있었다. TiAlN/CrN 나노 다층 박막의 경우는 밝은 층과 어두운 층이 연속적으로 적층되어 성장된 구조를 갖는 것으로 나타났다. 적층된 두 층 중에 밝은 부분이 CrN 층이며 어두운 부분이 TiAlN층이다. HR-TEM 분석 결과 지그 회전 속도가 2, 4, 8 RPM일 때 두 층의 적층주기는 각각 13.5, 8.5, 2.5 nm로 나타났으며, 각 면들이 TiAlN층과 CrN층에 연속적으로 성장하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 두층은 서로 epitaxy를 이루며 성장한 것을 알 수 있었다. 표 2에 지그 회전 속도에 따른 TiAlN/CrN 나노 다층 박막의 적층 주기 변화를 나타내었다.

3.2 TiAlN/CrN 나노 다층 박막의 경도 및 탄성계수

TiAlN/CrN 나노 다층 박막들의 경도 및 탄성계

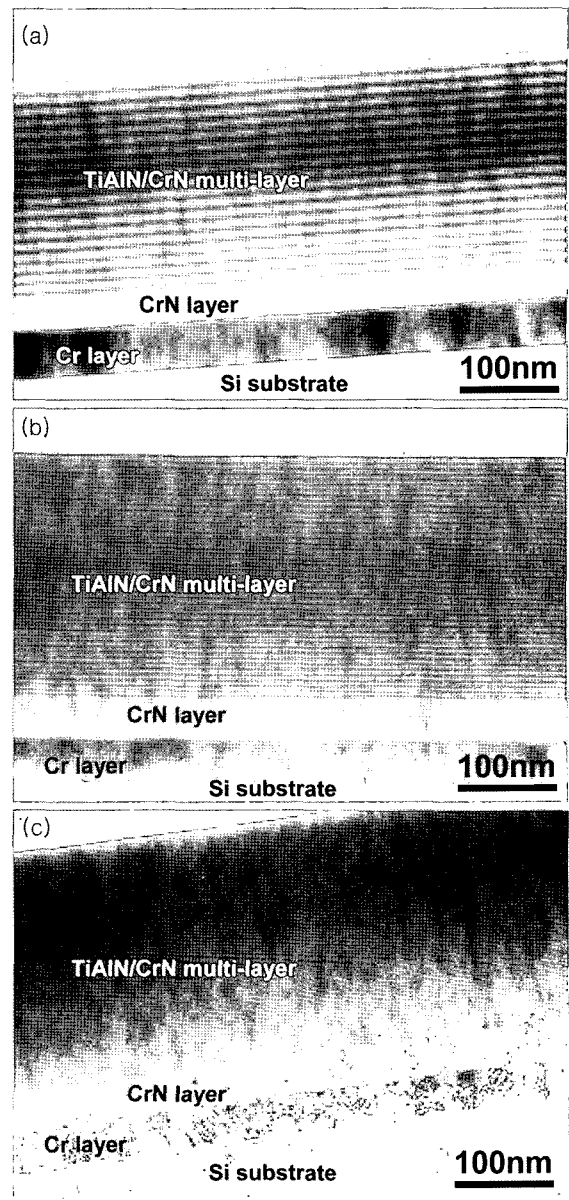


Fig. 2. The cross-sectional TEM images of TiAlN/CrN superlattice coatings with various substrate jig rotation speed: (a) 2 rpm, (b) 4 rpm, (c) 8 rpm.

Table 2 Superlattice periods as a function of jig rotational speed for multi-layered TiAlN/CrN thin film

Rotation speed (RPM)	2	3	4	5	6	8
Superlattice period (nm)	13.5	11.2	8.5	6.1	4.2	2.5

수는 Nano-indentation 방법을 이용하여 측정하였다. 일반적인 경도기인 micro 비커스 나 micro Knoop 경도기의 경우는 일정 하중으로 압자를 압입할 때 형성되는 압자의 압입자극의 크기를 측정하여 경도를 측정한다. 만약 측정하고자 하는 시편이 박막인 경우는 박막이 증착된 모재의 영향을 배제하기 위

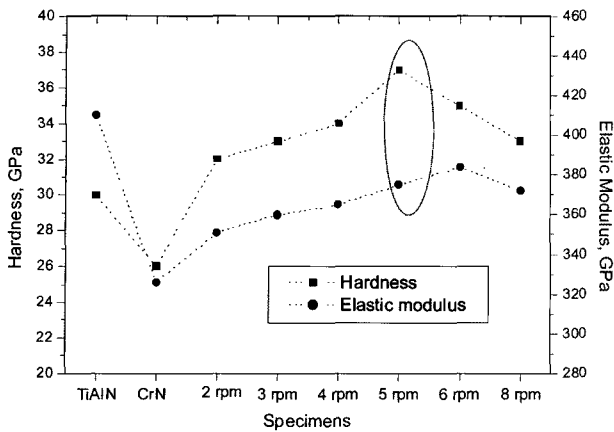


Fig. 3. Results from nano-indentation test as a function of jig rotation speed for TiAlN/CrN thin films.

해 되도록이면 압입하중을 작게 해야 하는데, 작은 압입하중에 의해 형성된 압입자극의 크기를 측정할 때 오차가 발생할 수 있고, 고경도 박막이나 두께가 매우 얇은 박막의 경우 박막 자체만의 경도값을 얻을 수 없고 모재의 영향을 받는 경우가 많다. 그림 3에 TiAlN/CrN 나노 다층 박막의 적층 주기 변화에 따른 경도 및 탄성계수 변화를 나타내었다. TiAlN 및 CrN 단일 박막의 경우는 경도값이 각각 30 GPa, 26 GPa로 측정되었지만, TiAlN/CrN 나노 다층 박막에서는 단일 박막들에 비해 높은 경도 증가를 보였으며, 약 34~37 GPa 정도를 나타냈다. TiAlN/CrN 나노 다층 박막의 최대경도인 37 GPa는 적층주기가 6.1 nm인 박막에서 나타났다. 이는 최대 경도를 나타내는 특정 적층주기가 존재한다는 나노 다층 박막(superlattice coating)의 전형적인 특성을 보여주는 결과이다. 이러한 높은 경도값은 두 물질 즉, TiAlN과 CrN 박막의 혼합법칙으로 구할 수 있는 값보다 훨씬 높은 값으로 박막내 입자가 매우 미세해 짐에 따라 계면에너지와 전위 밀도 상승, 박막에 형성된 압축 잔류응력에 의해 경도가 향상한 것으로 분석된다. 그림 3를 토대로 계산한 각 박막의 소성변형 저항 인자(H^3/E^2) 값을 표 3에 정리 하였다. 우수한 내마모 코팅은 박막 표면의 클립이나 연삭마모에 대한 저항을 나타내는 인자인 경도뿐만 아니라 상대제와의 접촉을 통해 인가되는

전단응력에 대한 소성변형 저항성을 함께 가지고 있어야하며, 이를 위해서 박막은 높은 경도와 함께 낮은 탄성계수를 갖는 것이 바람직하다. Johnson¹⁰⁾에 의하면 반지름 r의 강구(rigid sphere)가 박막에 하중을 가할 때 박막의 소성변형이 시작되는 하중 P_y 는 H^3/E^2 (소성변형 저항 인자) 값과 아래의 관계가 있다고 보고하였다.

$$P_y = 0.78r^2 (H^3/E^2)$$

본 연구에서 증착된 TiAlN/CrN 나노 다층 박막들의 H^3/E^2 값은 약 0.21~0.36으로 나타났으며 박막의 경도가 가장 높았던 박막(적층 주기=6.1 nm)에서 가장 높은 소성변형 저항인자(0.36) 값을 얻을 수 있었다. 위의 결과로부터 적층주기가 6.1 nm인 TiAlN/CrN 나노 다층 박막이 가장 우수한 내마모 특성을 나타낼 것으로 판단된다.

3.3 TiAlN/CrN 나노 다층 박막의 고온 특성 분석

그림 4는 각 시편들의 산화로 인한 무게 증가량을 나타낸 것으로 duplex 처리된 TiAlN/CrN 나노 다층 박막 시편이 산화에 의한 무게 변화가 가장 적게 관찰되었다. 이는 TiAlN 박막은 TiN 격자 내에서 Al 원자가 고용된 고용체 구조를 가지고, 산화 분위기에 노출된 경우에 이러한 Al 원소가 박

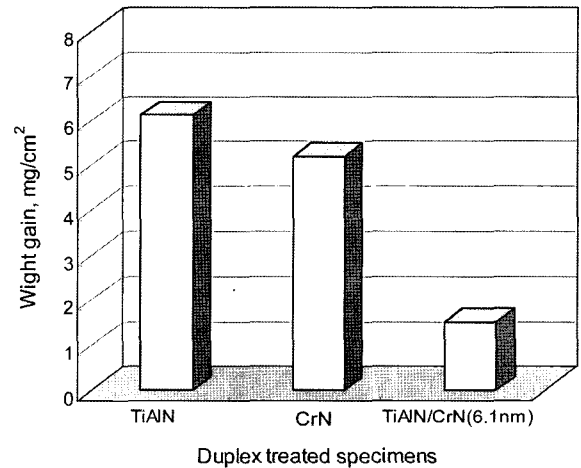


Fig. 4. Weight gains of specimens after 900°C oxidation test.

Table 3 Plastic deformation resistance (H^3/E^2) of coatings as a function of substrate rotation speed

	TiAlN	CrN	TiAlN/CrN 2 rpm	TiAlN/CrN 3 rpm	TiAlN/CrN 4 rpm	TiAlN/CrN 5 rpm	TiAlN/CrN 6 rpm	TiAlN/CrN 8 rpm
적층주기(nm)	-	-	13.5	11.2	8.5	6.1	4.2	2.5
H (GPa)	30	26	32	33	34	37	35	33
E (GPa)	410	326	350	360	365	375	384	372
H^3/E^2 (GPa)	0.15	0.16	0.26	0.27	0.29	0.36	0.29	0.26

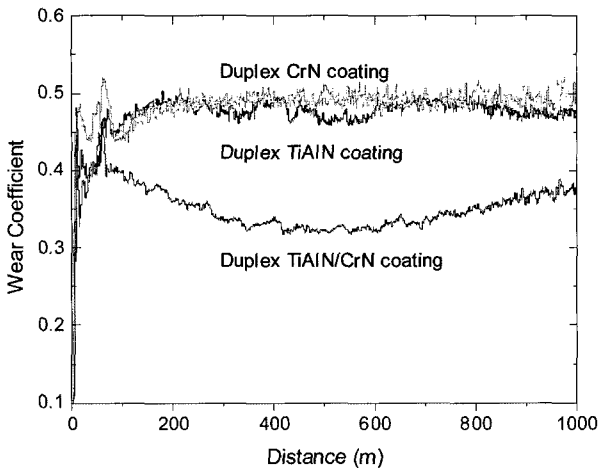


Fig. 5. Friction coefficient of various coatings during wear test.

막의 표면으로 확산되어 매우 안정한 Al_2O_3 산화물 박막을 형성하여¹¹⁾ 일반적으로 800°C의 높은 온도에서도 뛰어난 고온 안정성을 보이는 것으로 보고된 연구 결과와 일치하는 것으로 판단된다¹²⁾.

그림 5에 마모 거리에 따른 각 시편의 마찰계수의 변화를 나타내었다. 여기에 나타낸 마찰계수는 각 시편의 절대적인 마찰계수 값들이 아니라 본 고온 마모시험 조건하에서 알루미늄(Al_2O_3) 볼에 대한 각 시편의 상대적인 마찰계수로써 내마모 특성을 상호 비교할 때 사용된다. 아래에 나타낸 바와 같이 마찰계수의 경우 질화 처리된 AISI H13강위에 증착된 TiAlN/CrN 나노 다층 박막(적층주기 = 6.1 nm) 시편이 평균적으로 0.37 정도로 가장 낮게 나타나 TiAlN 및 CrN 단일 박막에 비해 내마모 특성이 크게 향상된 것으로 나타났다. 이는 H^3/E^2 (소성변형 저항 인자) 값이 큰 박막이 우수한 내마모 저항을 나타낼 것으로 예상한 Johnson의 연구 결과와¹⁰⁾ 일치하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 고온에서 사용되는 금형의 수명향상을 위해 TiAlN/CrN 나노 다층 박막들을 제조하였으며 H13 강종에 코팅 처리하여 그 성능 및 특성 등을 비교·분석하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. TiAl(Ti:Al=50:50 at.%)와 Cr 타겟을 사용하여 13.5 nm에서 2.5 nm의 적층 주기를 갖는 TiAlN/CrN 나노 다층 박막을 성공적으로 합성하였으며, TiAlN과 CrN층은 epitaxy를 이루며 연속적으로 성장하여 박막 성장 방향으로 5~50 nm인 주상정 결정립을 형성하였다.

2. 합성된 TiAlN/CrN 박막은 TiAlN(30 GPa) 및 CrN(26 GPa) 단일 박막의 경우에 비해 높은 경도 증가를 보였으며, 약 34~37 GPa 정도의 값을 나타내었다. TiAlN/CrN 나노 다층 박막의 경도값은 적층주기와 관계가 있으며, TiAlN/CrN 박막의 최대 경도인 37 GPa은 적층주기가 6.1 nm인 박막에서 나타났다.

3. 알루미늄(Al_2O_3) 볼을 상대재로 사용한 500°C 고온마모시험의 결과, TiAlN/CrN 나노 다층 박막(적층주기=6.1 nm) 시편의 상대 마찰계수가 평균적으로 0.37 정도로 가장 낮게 나타나 TiAlN 및 CrN 단일 박막에 비해 내마모 특성이 크게 향상된 것으로 나타났다. 이는 H^3/E^2 (소성변형 저항 인자) 값이 큰 박막이 우수한 내마모 저항을 나타낼 것으로 예상한 Johnson의 연구 결과와 일치하는 것으로 나타났다.

후 기

This work was supported by Grant No. R-11-2000-086-0000-0 form the Center of Excellency Program of the Korea Science and Engineering Foundation and The Ministry of Science and Technology.

참고문헌

1. S. Veprek, M. Jilek, Vacuum, 67 (2002) 443-449.
2. J. Musil, Surf. & Coat. Technol., 125 (2000) 322-330.
3. P. Holubar, M. Jilek, M. Sima, Surf. & Coat. Technol., 133-134 (2000) 145-151.
4. W. D. Sproul, Surf. & Coat. Technol., 86-87 (1996) 170-176.
5. Philip C. Yashar, William D. Sproul, Vacuum, 55 (1999) 179.
6. J. Musil, P. Karankova, J. Kasl, Surf. & Coat. Technol., 139 (2001) 101.
7. A. A. Voevodin, J. P. O'Neill, J. S. Zabinski, Surf. & Coat. Technol., 116-119 (1999) 36
8. S. Veprek, A. Niederhofer, K. Moto, et al., Surf. & Coat. Technol., 133-134 (2000) 152.
9. G. W. Kim, S. Y. Lee, J. H. Hahn, Surf. & Coat. Technol., 193 (2005) 213.
10. K. L. Johnson, Contact Mechanics, Cambridge University Press, London, UK, 1985 : ISBN 0-521-34796-3.
11. C. W. Kim, K. H. Kim, Thin Solids Films, 307 (1997) 113
12. W. D. Munz, J. Vac. Sci Tech A 4(6) (1986) 2717